

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-108667

⑫ Int. Cl.²
 G 03 G 5/06

識別記号
 104

庁内整理番号
 7265-2H

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月21日

発明の数 1
 検査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 電子写真用感光体

⑮ 特願 昭54-15318

⑯ 出願 昭54(1979)2月13日

⑰ 発明者 酒井清

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内

⑱ 出願人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

⑲ 代理人 弁理士 月村茂 外1名

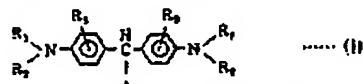
明細書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 奇特請求の範囲

1. 帯電性支持体上に形成せしめた感光層の中
 に下記一般式(1)で示される化合物を含有せし
 めたことを特徴とする電子写真用感光体



式中、Aは置換又は無置換の複素環式基を表
 わし、R₁、R₂はそれぞれ同一でも異なるで
 もよく水素、炭素数1～4のアルキル基、ヘ
 ロゲン直換アルキル基、ヒドロキシアルキル
 アルコキシ直換アルキル基、シアノアルキル基、
 基、ハラカルキル基を表わし、又、R₃とR₄は互
 いに結合し、炭素を含む複素環を形成してい
 てもよい。又、R₅は水素、炭素数1～4のア
 ルキル基、アルコキシ基、ハロゲンを表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用感光体に付し、さらに記

しくは導電性支持体上に形成せしめた感光層の
 中に、前記一般式(1)で示される化合物を含有せ
 しめたことを特徴とする電子写真用感光体に関する。

従来、電子写真方式において使用される感光
 体の光導電性基材として用いられているものに、
 セレン、導化カドミウム、導化亜鉛などの無機
 物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、
 一般に、光導電性の感光体をまず帯電で、例え
 ばコロナ放電によって帯電せしめ、次いで感光
 し、感光部のみの電荷を選択的に選取せしめ
 て潜像潜像を得、この潜像部をトナーと呼ばれ
 ている染料、顔料などの着色材と高分子物質を
 との組合によりなる複電荷粒子などを用いた現
 像手段で可視化して潜像を形成するようにした
 潜像形成法の一つである。このよう電子写真
 法において感光体に要求される基本的性質と
 しては、(1)場所で適当な電位に帯電できること、
 (2)潜像において電荷の選択が少ないこと、(3)光
 放電によって適切に電荷を選りしめうること

とをとがるがられる。従来用いられている感光物質は、多くの欠陥を有していると同時に大きな欠陥を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記の(1)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、均一性がなく、ベルト状に加工することがむづかしく、熱や機械的の拘束に耐えながら取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや硫化亜鉛は、結合剤としての選択に困難さを有する感光体として用いられているが、半導性、導電性、引張り強度、耐摩耗性などの物理的欠点があるためにそのままでは反復して使用することができない。

近年、これら感光物質の欠点を排除するためいろいろの有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ボリ-*N*-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリエトコルオレン-9-オンとかなる感光体(米国特許3486292)、ボリ-

- 3 -

特開昭35-108667(2) *N*-ビニルカルバゾールをビリリウム堿基色素で増感したもの(特公昭48-26568)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37549)、染料と樹脂とかなる共晶結合体を主成分とする感光体(特開昭47-10295)などである。これらの感光体は被られた特徴を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろの要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られないのが実情である。一方、これら使用された感光体は、目的によりまたは作製方法により違いはあるが、一般的にいつてはされた光導電性物質を使用することにより得られた特徴を示している。

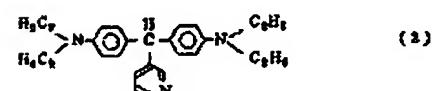
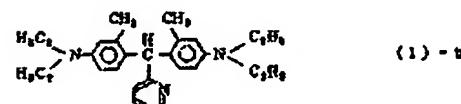
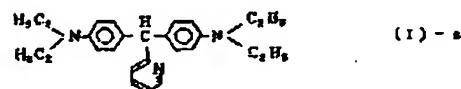
本発明者は、これら光導電性物質の研究を行つた結果、前記一般式(I)で表わされる、ジフェニルメタン化合物が、電子写真用感光体の光導電性物質として有効に働き、さらにまた電荷運送体移動物質としてすぐれていることを発見した。すなわち、上記ジフェニルメタン化合物は、

- 4 -

前述するように、いろいろの材料と組合せるとによって、予期しない効果を有する感光体を提供しうることを発見した。本発明はこの発見に基づくものである。

本発明にお載される前記一般式(I)のジフェニルメタン化合物は組合剤の存在下、アーリン酸銀と、草酸銀アルデヒドを反応せしむることにより、得られる。前記一般式(I)に相当するジフェニルメタン化合物を例示すると次の通りである。

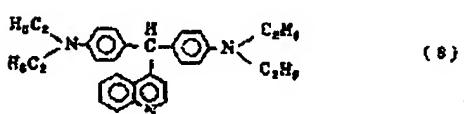
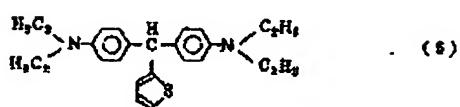
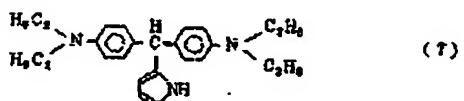
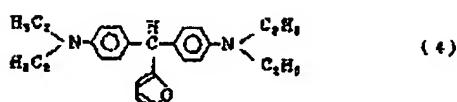
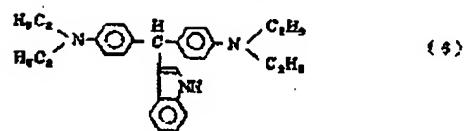
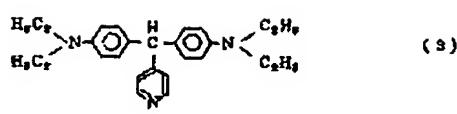
(以下省略)



- 6 -

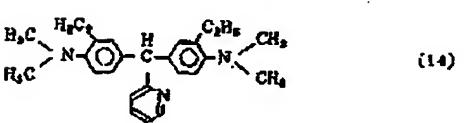
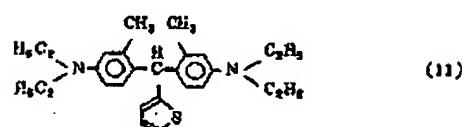
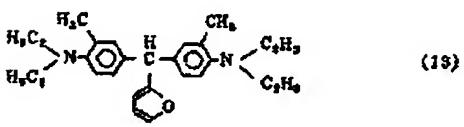
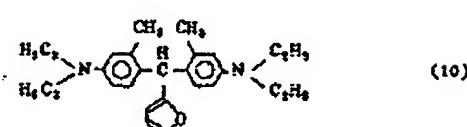
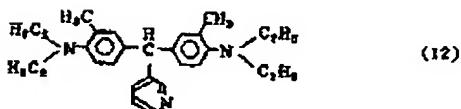
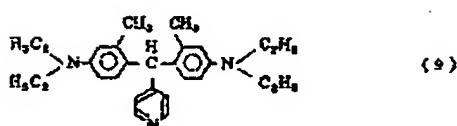
- 6 -

特開 昭55-108867(3)



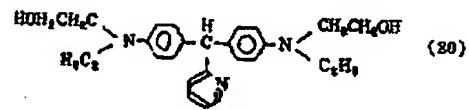
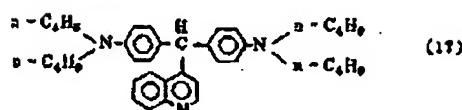
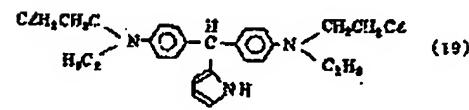
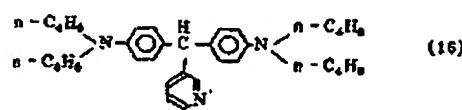
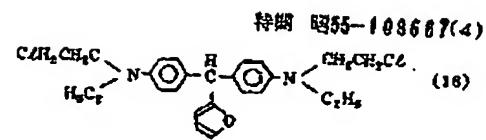
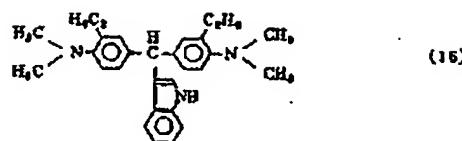
- 7 -

— 8 —



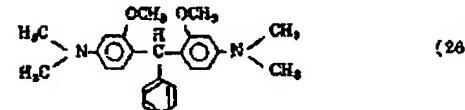
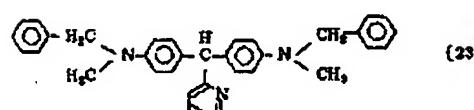
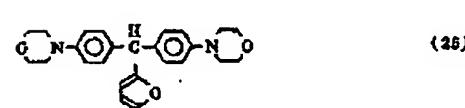
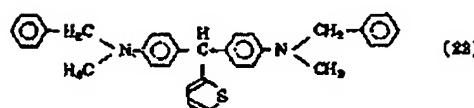
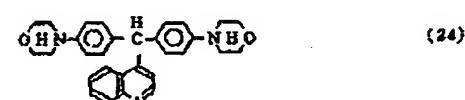
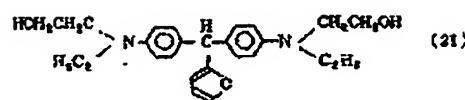
— 1 —

- 10 -



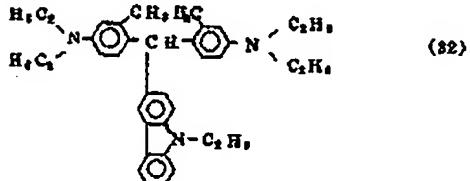
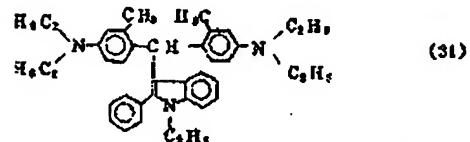
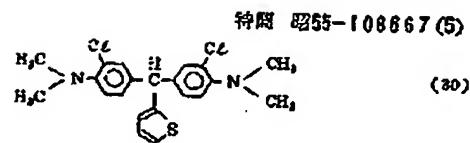
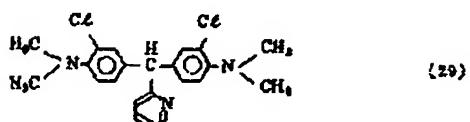
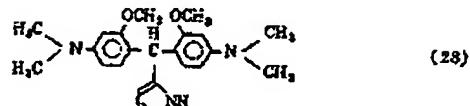
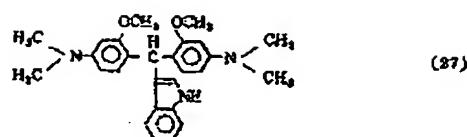
- 11 -

- 12 -



- 13 -

- 14 -



- 25 -

- 16 -

本発明の感光体は以上のようにジアミニュルメタン化合物を含有するものであるが、これらジエニルメタン化合物の歯形の仕方によつて、第1図～第3図に示したようにして用いることができる。第1図の感光体は導電性支持体1の上にジフニルメタン化合物、導感染料および結合剤(樹脂)よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は導電性支持体1の上に電荷担体発生物質3を、ジエニルメタン化合物と結合剤からなる電荷移動母体4の中に分散せしめた感光層2を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷担体発生物質3を三体とする電荷担体発生母体5と、ジエニルメタン化合物を含む電荷移動剤4からなる感光層2を設けたものである。

第1図の感光体において、ジエニルメタン化合物は尤導電性物質として作用し、光波波長が必ず電荷担体の生成および移動性ジアミニュルメタン化合物を介して行なわれる。しかしきがらジエニルメタン化合物は光の可視領域にか

いてはほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには可視領域に吸収を有する感光染料を添加して感光する必要がある。

第2図の感光体の場合には、ジエニルメタン化合物が、結合剤(または結合剤と可塑剤)とともに電荷移動母体を形成し、一方無機または有機の顎料のよう電荷担体発生物質が、電荷担体を発生する。この場合、電荷移動母体は主として電荷担体発生物質が発生する電荷担体を受け入れ、これを移動する能力を持つている。ここで電荷担体発生物質とジエニルメタン化合物が、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が離ならないといいうのが基本的条件である。これは、電荷担体発生物質に電荷担体を効率よく発生するためには、電荷担体発生物質表面まで、光を透過程させる必要があるからである。本発明記載のジエニルメタン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷

相体強生物質と組合わせた場合、特に有効に電荷移動物質として働くのがその特徴である。

第3回の感光体では電荷移動相体層4を透過した光が、電荷相体発生層5に到達し、その領域で電荷相体の発生が起り、一方、電荷移動相体層は電荷相体の注入を受け、その移動を行うもので、光波長に応じて電荷相体の発生は、電荷相体発生物質で行なわれ、また電荷相体の移動は、電荷移動相体（主として本発明のジフェニルメタン化合物が働く）で行なわれるという機理は第3回に示した感光体の場合と同様である。ことでも、ジフェニルメタン化合物は電荷移動物質として働く。

第1回の感光体を作製するには、結合剤を溶かした溶媒にジフェニルメタン化合物を溶解し、さらに必要に応じて、導電性材料を加え溶液を、導電性支持体上に塗布、乾燥する。第2回の感光体を作製するにはジフェニルメタン化合物と結合剤を溶解した溶液に電荷相体発生物質の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体上に塗

- 19 -

精開 昭55-108667(6)
布、乾燥する。また第3回の感光体は、導電性支持体上に、電荷相体発生物質を真空蒸着するか、あるいは、電荷相体発生物質の微粒子を、必要に応じて結合剤を溶かした適当な溶液中に分散し、さらに必要があれば、例えばペフタル酸などの方法によつて表面仕上げをするか、膜厚を調整した後、その上にジフェニルメタン化合物および結合剤を含む溶液を塗布乾燥して形成される。塗布は通常の手段、例えばドクターブレード、ワイヤーバーなどを用いて行う。

感光層の厚さは第1回および第2回のものでは3～30μ、好みしくは5～20μである。また第3回のものでは、電荷相体発生層の厚さは、5μ以下、好みしくは2μ以下であり、電荷移動層の厚さは3～30μ、好みしくは5～20μである。また第1回の感光体において、感光層中のジフェニルメタン化合物の割合は、感光層に内して30～70重量%、好みしくは約50重量%である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感剤は、感光層

- 20 -

に対して0.1～5重量%、好みしくは0.5～3重量%である。第3回の感光体において、感光層中のジフェニルメタン化合物の割合は10～95重量%、好みしくは30～90重量%であり、また電荷相体発生物質の割合は60重量%以下、好みしくは30重量%以下である。第3回の感光体における電荷移動層中のジフェニルメタン化合物の割合は、第3回の感光体の感光層の場合と同様に10～95重量%、好みしくは30～90重量%である。なお、第1～3回のいずれの感光体の作製においても、結合剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体としては、アルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を表面したプラスチックフィルム、あるいは、導電性漆を施した紙などを用いられる。結合剤としては、ポリアクリド、ポリウレタン、ポリエスチル、エポキシ樹脂、ポリクロン、ポリーゲルコートなどの結合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-

- 21 -

エーピニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようないニル重合体などが用いられるが、導電性でかつ導電性のある樹脂はすべて使用できる。可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルサフタリン、ジブチルフタレートなどが用いられる。また第1回の感光体に用いられる増感剤としては、ブリリアントタリーン、ピクトリアブルーB、メチルペイオレット、タリスタルペイオレット、アシンドバイオレット63のようをトリアリルメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ニーダミンQエキスストラ、エオシンB、エリスロシン、ローズベンガル、フロレンセンのようをキサンチン染料、メテレンブルーのようをアジン染料、シアニンのようをシアニン染料、2,4-ジフェニル-4-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)ナフリリウムバーカレート、日特公昭41-25658に記載されているベンゾピリリウム塩などのピリリウム染料などが挙げられる。

- 22 -

第3回、第3回に用いられる電荷発生物質としては、例えば、セレン、セレン-テルル、溴化カドミウム、溴化カドミウム-セレンなどの無機顔料、有機顔料としては、例えば、シアーライビダメントブルー-26(カラーラインダクスCI 21180)、シアーライビダメントレッド41(CI 21800)、シアーライアシグドレッド68(CI 45100)、シアーライベーシックレッド9(CI 45210)などのアゾ顔料、例えばシアーライビダメントブルー-16(CI 74100)などのフタロシアン系顔料、例えばシアーライバットラウン5(CI 73410)、シアーライバットダイ(CI 73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレクトB(バイエル社製)インジゴスレンスカーレクトR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などがあげられる。

なお、以上のようにして得られる感光体には、いづれも導電性支持体と感光層の間に必ずして接着層又はパリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としてはポリアミ

-28-

特許昭55-108867(7)
ド、エトロセルロース、辛化アルミニウムなどが適当で、また導体は1ト以下が好ましい。本発明の感光体を用いて複写を行なうには、原光加熱電極電、原光を施した後、複写を行ない、必要によつて紙などに複写を行なうことににより造成される。

本発明の感光体は一般に感度が高く、また可発性に富むなどのすぐれた性質を有する。

以下化粧施術を示す。下記実施例において量はすべて重量部を示す。

実施例1

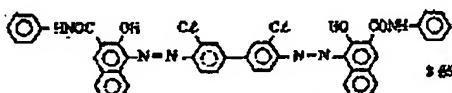
ダイアンブルー(シアーライビダメントブルー-26 CI 21180)を30g、テトラヒドロフラン95gを加え、これをポールミル中で粉碎、混合して電荷発生顔料分散液を得た。これをアルミニウム発着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ1.0μの電荷発生層を得た。これをアドヒーズの導電性支持体に接着せしめた。次いで構造式(8)で示されるジフェニルメタン化合物2部、ポリカーボネート樹脂(ハイ

-34-

サン樹脂タイトル)8部、およびアトラヒドロフラン45部を混合、溶解して得た電荷移動顔料分散液を、上記の電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100mで10分間乾燥して厚さ約1.0μの電荷移動層を形成せしめて感光体に1をつくつた。この感光体について、日本標準試験装置(日本川口電機製作所製、SP425型)を用いて、-4KVのコナ放電を20秒間行なつて負に帯電せしめた後、20秒間静電に放置し、その時の表面電位V_{po}(V)を測定し、次いでタンダステンランプによつてその表面が輝度20ルクスになるようにして光を照射し、その表面電位がV_{po}の半になるまでの時間(秒)を求める。放電量は8(ルクス・秒)を得た。その結果はV_{po}=-1210V, 8=2.7ルクス・秒である。

-35-

実施例2



ポリニステル樹脂(デュポン社製、ポリエスチルアドヒーズ 49696) 1部

アトラヒドロフラン 95部

上記成分をポールミル中で粉碎、混合して電荷発生顔料分散液を得た。これをアルミニウム発着したポリエスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、80μの乾燥層中で5分間乾燥して厚さ1.0μの電荷発生層を得た。次いで、構造式(8)で示されるジフェニルメタン化合物2部、ポリカーボネート樹脂(サンタイトル)3部およびアトラヒドロフラン45部を混合溶解して得た電荷移動顔料分散液を、電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100mで10分間乾燥し

-35-

て、厚さ約1.6μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体地3をつくりた。この感光体について実施例1と同様に負帯電を行ない、 V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = -810V$ 、 $E_{M} = 3.1$ ルクス・秒であつた。

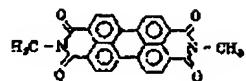
実施例3

厚さ約3.00μのアルミニウム板上に、セレンを厚さ1μに真空蒸着して電荷移動層を形成せしめた。次いで、構造式(12)のジフェニルメタン化合物15g、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーツブ49000)5gおよびナトラヒドロフラン45mlを混合溶解して電荷移動層形成液をつくり、これを上記の電荷移動層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約1.0μの電荷移動層を形成せしめて、本発明の感光体地3を得た。この感光体を実施例1と同じようにして V_{po} および E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = -950V$ 、 $E_{M} = 2.5$ ルクス・秒であつた。

-27-

実施例4

実施例3のセレンの代りにペリレン系樹脂



を厚さ約0.9μに真空蒸着して電荷移動層を形成せしめた。次いで電荷移動層形成物質としては構造式(20)のジフェニルメタン化合物を用いた以外は、実施例3の場合と同様にして、感光体地4を作成し、 V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = -930V$ 、 $E_{M} = 2.9$ ルクス・秒であつた。

実施例1～4で得た感光体地1～地4を用い、市販の複写紙にとって負帯電せしめた後、銀團を介して光照射して感光層を形成せしめ、正蓄電ドナーからなる乾式現像液を用いて現像し、その面像を上質紙に転写的に転写して足場を行ない解説を開始した。現像液として伝次現像剤を用いた場合にも同じように解説を画像を得

-28-

文

実施例5

ダイアンブルー(CI 23130)1gにテトラヒドロフラン15mlを加えた混合液をポールミル中で粉砕混合した後、これに構造式(21)のジフェニルメタン化合物18g、ポリエステル樹脂(デュポン社製ポリエステルアドヒーツブ49000)18gを加えて、さらに混合して得た感光体形成液をアルミニウム基板にポリエスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約1.6μの感光層を形成せしめて、本発明の感光体地5を作成した。この感光体を用い、実施例1で用いた装置を使用し、+6KVのコロナ放電によつて正蓄電せしめ、 V_{po} および E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = +1120V$ 、 $E_{M} = 1.0$ ルクス・秒であつた。

実施例6

実施例5において用いたダイアンブルーの代りに、鉛南フタロシアニン及び構造式(21)のジ

-29-

ジフェニルメタン化合物の代りに構造式(22)のジフェニルメタン化合物を用いた以外は実施例5とまつたく同様にして、本発明の感光体地5を作成し実施例5と同様に V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = +1120V$ 、 $E_{M} = 1.0$ ルクス・秒であつた。

実施例7

1-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)-2-(ジフェニルメチルアブリリウムベータ-クロート)2.2gをジクロロメタン9.6mlに溶解し、との溶液にカリカーボネート樹脂(ティジン製バシタイトL)3g及び構造式(11)のジフェニルメタン化合物2gを加え溶解し、アルミニウム基板にポリニスチルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥し、厚さ約1.0μの本発明の感光体地7を作成し、実施例5と同様に V_{po} 、 E_{M} を測定した。その結果は $V_{po} = +1050V$ 、 $E_{M} = 6.1$ ルクス・秒であるつた。

実施例5～7で得た感光体地5～7を用い、

-30-

特開 昭55-108667(9)

1 …導電性支持体 3, 3' …感光層
2 …電荷移動層 4 …電荷移動層
5 …電荷移動層

市販の写真機によつて正否観せしめた後、該図を介して、光照射して感電層像を形成せしめ、且倍速トナーからなる乾式現像剤を用いて実験し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な写真を得た。実験結果として、乾式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

実施例 8

実施例 5 において構造式(21)のジフェニルメタン化合物を構造式(1-6)のジフェニルメタン化合物 1-2 に代えた以外は実施例 5 と同様にして、本発明の感光体 3 を作成した。この感光体を用い、実施例 1 で用いた装置を使用し、+6 KV のコロナ放電によつて正否観せしめ、V_{po} および t_{po} を測定した。その結果は V_{po} = +260 V, t_{po} = 10.0 ムンクス・秒であつた。

4. 図面の簡単な説明

図 1 図～図 3 図は本発明にかかる電子写真用感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

特許出願人 株式会社 リコー
代理人 井澤士 月村



- 31 -

- 32 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

